

# 《有机化学》知识点整理（上）

来自 Xzonn 的小站

更新于 2020-02-14 13:27 · 渲染于 2021-01-11 15:15



## 目 录

<b>第 1 章 绪论</b>	<b>2</b>	4.3.5 卤代烃取代与消除反应的竞争	16
1.1 有机化合物和有机化学	2	4.3.6 氯仿的分解	16
1.2 有机化合物的结构	2	4.4 卤代烃的制备	16
1.3 有机化合物的反应类型	3	4.5 金属有机化合物	17
1.4 有机化合物的分类	3	4.5.1 格氏试剂	17
1.5 有机酸碱理论简介	4	4.5.2 其它金属有机化合物	18
<b>第 2 章 烷烃和环烷烃</b>	<b>4</b>	<b>第 5 章 烯烃、共轭烯烃和炔烃</b>	<b>18</b>
2.1 烷烃	4	5.1 烯烃	18
2.1.1 同分异构现象	4	5.1.1 烯烃的结构特征	18
2.1.2 烷烃的命名	5	5.1.2 烯烃的命名	18
2.1.3 烷烃的结构	6	5.1.3 烯烃的物理性质	18
2.1.4 烷烃的物理性质	6	5.1.4 烯烃的化学性质	18
2.1.5 烷烃的化学性质	7	5.1.5 烯烃的制备	20
2.2 环烷烃	8	5.2 共轭烯烃	20
2.2.1 环烃的分类	8	5.2.1 双烯烃的分类、命名和结构	20
2.2.2 环烃的命名	8	5.2.2 共轭双烯的亲电加成反应	21
2.2.3 环烷烃的物理性质	9	5.2.3 狄尔斯-阿尔德反应	21
2.2.4 环烷烃的化学性质	9	5.3 炔烃	21
2.2.5 环状化合物的构象	9	5.3.1 炔烃的命名	21
<b>第 3 章 对映异构</b>	<b>11</b>	5.3.2 炔烃的物理性质	21
3.1 立体异构现象的分类	11	5.3.3 炔烃的结构	21
3.2 旋光性和手征性分子构型	11	5.3.4 炔烃的化学性质	21
3.3 手性分子的分类及情况分析	11	5.3.5 炔烃的制备	22
3.3.1 含手性碳原子的手性分子	11	<b>第 6 章 芳香烃</b>	<b>22</b>
3.3.2 不含手性碳原子的手性分子	12	6.1 苯的芳香性	22
3.4 旋光异构体的性质	12	6.2 芳香性与休克尔规则	23
<b>第 4 章 卤代烃</b>	<b>13</b>	6.3 苯及其衍生物的命名	23
4.1 卤代烃的分类、命名和结构	13	6.4 苯及其衍生物的物理性质	23
4.2 卤代烃的物理性质	13	6.5 苯及其衍生物的芳香亲电取代反应	23
4.3 卤代烃的化学性质	13	6.5.1 苯的芳香亲电取代反应	23
4.3.1 电子效应	13	6.5.2 苯环上取代基的定位效应与活化作用	25
4.3.2 碳正离子	14	6.6 卤代苯的亲核取代反应	26
4.3.3 亲核取代反应 ( )	14	6.7 多环芳烃	26
4.3.4 消除反应	15		

# 第 1 章 绪论

## 1.1 有机化合物和有机化学

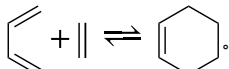
- 有机化合物是碳氢化合物及其衍生物。
- 特征：都含 C；种类繁多；同分异构现象普遍；易溶于有机溶剂，般难溶于水；熔点较低（一般  $300^{\circ}\text{C}$  以下）；不稳定，易燃烧；反应速度慢，易发生副反应。
- 有机化学：研究有机化合物的组成、结构、性质、反应、合成、反应机制及相互间转变规律等的一门科学。

## 1.2 有机化合物的结构

- C 原子的特点：电负性居中。
  - 必须失去或接受 4 个电子，才能达到稳定的电子构型，但这都很不容易。
  - 碳是第四族中最小的原子，外层电子较少，原子核对外层电子的控制更强一些。
- 凯库勒、古柏尔：有机化合物中碳原子为四价；碳原子除与其他元素结合外，自身可形成单键、双键、三键。
- 共价键：两个原子间共用电子对。八隅体：原子总是倾向于获得与惰性气体相同的价电子排布。表示方法：电子式、蛛网式、缩写式、键线式。立体结构：球棍模型、比例模型、楔线式。
- 共价键的形成——价键理论：
  - 形成共价键的电子，必须自旋方向相反，每一对电子形成一个共价键。
  - 饱和性：如果一个原子的未成对电子已经配对，就不能再与其它的未成对电子结合。
  - 方向性：分子轨道是由原子的价电子轨道重叠形成。原子的电子云重叠越多，形成的键越稳定。由于原子轨道有一定的方向性和一定的形状，在形成分子轨道时，需要按一定的方向重叠才能满足最大的重叠交盖。
- 杂化轨道理论：
  - 原子在成键时，可以变成激发态；而且能量相近的原子轨道可以重新组合形成新的原子轨道，既杂化轨道。
  - 杂化轨道的数目等于参加杂化的原子轨道的数目。
  - 杂化轨道的方向性更强，成键能力更大。
- 杂化方式：
  - $\text{sp}^3$  杂化：形成正四面体，轨道轴间夹角  $109^{\circ}28'$ 。
  - $\text{sp}^2$  杂化：形成平面，轨道轴间夹角  $120^{\circ}$ ，未杂化 p 轨道垂直此平面。
  - sp 杂化：形成直线，轨道轴间夹角  $180^{\circ}$ ，未杂化 p 轨道垂直此直线。
- $\sigma$  键：沿键轴方向电子云重叠而形成的轨道，电子云分布沿键轴对称。
- $\pi$  键：两个原子的 p 轨道平行，侧面电子云有最大的重叠。
- 共价键的重要参数：
  - 键长：形成共价键的两个原子核间的距离。杂化方式不同，键长有差异。
  - 键角：同一原子形成的两个化学键之间的夹角。键角不仅与杂化方式有关，还与碳原子所连原子或原子团有关。
  - 键能：成键时体系放出的能量（断键时体系吸收的能量）。

- 键的极性：形成共价键的原子电负性差别大时，两原子之间的共价键电子云偏向电负性较大的原子，这种共价键称为极性共价键。

### 1.3 有机化合物的反应类型

- 自由基反应：键断裂时原成键的一对电子平均分给两个原子或基团。  $X-Y \longrightarrow X\cdot + Y\cdot$ 。
  - 特点：有自由基中间体生成。
  - 自由基反应：发生共价键均裂的反应。
  - 反应条件：光、热或自由基引发剂的作用下进行。
  - 实例：甲烷的自由基取代反应，  $CH_4 + Cl_2 \xrightarrow{h\nu} CH_3Cl + HCl$ 。
  - 链引发：  $Cl_2 \xrightarrow{h\nu} Cl\cdot + Cl\cdot$ ，
  - 链增长：  $CH_3-H + Cl\cdot \longrightarrow CH_3\cdot + HCl$ ，  $CH_3\cdot + Cl_2 \longrightarrow CH_3Cl + Cl\cdot$ 。
  - 链终止：  $Cl\cdot + Cl\cdot \longrightarrow Cl_2$ ，  $CH_3\cdot + CH_3\cdot \longrightarrow CH_3CH_3$ ，  $CH_3\cdot + Cl\cdot \longrightarrow CH_3Cl$ 。
- 离子型反应：键断裂时原成键的一对电子为某一原子或基团所占有。  $X-Y \longrightarrow X^+ + Y^-$ 。
  - 特点：有正离子或负离子中间体生成。
  - 离子型反应：发生共价键异裂的反应。
  - 实例：卤代烷的亲核取代反应。
  - $(CH_3)_3C-Br + H_2O \longrightarrow (CH_3)_3C-OH + HBr$ ，异裂反应过程生成碳正离子中间体，  
 $(CH_3)_3C-Br \longrightarrow (CH_3)_3C^+ + Br^-$ ，  $(CH_3)_3C^+ \xrightarrow{H_2O} (CH_3)_3C-O^+H_2 \xrightarrow{-H^+} (CH_3)_3C-OH$ 。
- 协同反应：旧键断裂与新键形成同时发生，而且电子在一封闭的环内运动，因此没有离子或自由基中间体形成，也分不出键的异裂还是均裂，键的断裂与形成协同进行。
  - 实例：

### 1.4 有机化合物的分类

- 按碳链分类：分为开链族化合物、碳环族化合物（脂环族、芳香族）、杂环族化合物。按碳链分类不能准确反映有机物的结构特点，故有很大的局限性。
- 按分子不饱和程度分类：分为饱和脂肪族化合物、不饱和脂肪族化合物和芳香族化合物。
- 按官能团分类：

化合物类别	官能团构造	官能团名称
烯烃	$>C=C<$	双键
炔烃	$-C\equiv C-$	三键
卤代烃	$-X(F, Cl, Br, I)$	卤原子
硝基化合物	$-NO_2$	硝基
胺	$-NH_2$	氨基
醇和酚	$-OH$	羟基
醚	$-O-$	醚键
醛	$-CHO$	醛基（甲酰基）
酮	$-CO-$	酮羰基

续表

化合物类别	官能团构造	官能团名称
腈	$-\text{CN}$	氰基
羧酸	$-\text{COOH}$	羧基
磺酸	$-\text{SO}_3\text{H}$	磺酸基

## 1.5 有机酸碱理论简介

- Brønsted-Lowry 酸碱理论：酸是质子的给予体，碱是质子的接受体。
  - 酸的强度用  $\text{p}K_a$  来表示， $\text{p}K_a$  越小，酸性越强。强酸的共轭碱是弱碱。一个化合物是酸还是碱是相对的，如甲醇中的 O 可与  $\text{H}^+$  结合形成氧正离子，鎓盐。
  - 有机酸：醇、羧酸、醛酮。
  - 有机碱：胺、醇、醛酮。
  - 比较酸性强弱：同一周期原子，其酸性由左至右依次升高，主要影响因素为原子电负性。同一主族原子，其酸性由上向下依次升高，共轭碱的碱性依次降低，主要影响因素为原子半径。
- Lewis 酸碱理论：Lewis 酸：电子对受体。Lewis 碱：电子对给体。
  - 优点：可以概括比 Brønsted 酸碱定义更广的有机化合物；缺点：没有方法定量的测定 Lewis 酸碱的强弱。
  - 酸碱反应是酸从碱接受一对电子得到一个加合物。
  - Lewis 酸：中性质子给体（ $\text{HCl}$ ）、阳离子  $\text{Li}^+$ 、金属化合物  $\text{AlCl}_3$  等。
  - Lewis 碱：含有未共用电子对的化合物（ $\text{NH}_3$ ）、负离子（ $\text{X}^-$ ）。
  - Lewis 酸能接受外来电子对，具有亲电性，在有机反应中，叫做亲电试剂。如  $\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{HX} \longrightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2-\text{X}$ ， $\text{HX}$  为亲电试剂。
  - Lewis 碱能给出电子对，具有亲核性，在反应中，叫做亲核试剂。如  $\text{OH}^- + \text{CH}_3-\text{I} \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{I}^-$ 。

## 第 2 章 烷烃和环烷烃

烃			
开链烃		环烃	
饱和烃 (烷烃)	不饱和烃 (烯、炔烃)	不饱和环烃 (环烯烃)	饱和环烃 (环烷烃)

### 2.1 烷烃

#### 2.1.1 同分异构现象

- 烷烃是饱和烃，通式为  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ 。
- 同分异构体：分子式相同，结构不同的化合物。

同分异构体	构造异构体	碳架异构体
		位置异构体
		官能团异构体
		互变异构体

续表

立体异构体	构型异构体	价键异构体
		几何异构体
		对映异构体
	构象异构体	交叉式构象 重叠式构象
电子互变异构体		

- 构造异构体：因分子中原子的连结次序不同或者键合性质不同而引起的异构体。
  - 碳架异构：因碳架不同而引起的异构体。烷烃的同分异构体属于碳架异构体。
  - 位置异构：官能团在碳链或碳环上的位置不同。如 1-丙醇和 2-丙醇。
  - 官能团异构：分子中官能团不同而产生的异构体。如二甲醚和乙醇。
  - 互变异构：活泼氢可以可逆改变在分子内的位置。如  $\text{CH}_2=\text{CHOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CH}=\text{O}$ 。
  - 价键异构：分子中某些价键发生改变而产生的异构体。如苯和棱晶烷。

## 2.1.2 烷烃的命名

- 系统命名法：“一名对一物”。
- 直链烷烃：10 个碳以内以天干（甲乙丙丁戊己庚辛壬癸）加烷命名，10 个碳以上用数目加烷命名。
- 支链烷烃：
  - 简单支链烷烃：异某烷、新某烷等，最左端结构相同。
  - 碳原子的级：与  $n$  个碳原子相连的碳为  $n$  级碳原子。某级碳上的氢原子称为某级氢。

伯	仲	叔	季
$1^\circ\text{H}$	$2^\circ\text{H}$	$3^\circ\text{H}$	
$1^\circ\text{C}$	$2^\circ\text{C}$	$3^\circ\text{C}$	$4^\circ\text{C}$

- 烷基的命名：正某基、异某基等，最左端结构相同，成单电子在最右侧。
- 有机化合物的命名步骤：
  - 找母体：确定类别，确定主链。依次：链的长短（长的优先）、侧链数目（多的优先）、侧链位次大小（小的优先）。
  - 编号：按最低系列原则编号。最低系列原则：母体官能团位次最小；取代基的位次尽可能小。若有多个取代基，逐个比较，直到比出高低为止。例：2,3,7 优于 2,4,5。如果两个不同的取代基所取代的位置按两种编号均位号相同，中文命名按顺序规则，从顺序较小的基团一端开始编号，让小基团有小的编号（与英文不同）。如果支链上还有支链或取代基，则支链上的编号由主链相连处开始。注明支链上取代基的位置与名称，将其作为一个整体放在括号内，括号外写出这个支链的位置与号码。对于简单的支链仍可保留普通命名。
  - 按名称基本格式写出全名。构型 + 取代基 + 母体。构型：R, S; D, L; Z, E; 顺, 反。取代基：取代基位置号 + 个数 + 名称。有多个取代基时，中文按顺序规则确定次序，小的在前。母体：官能团位置号 + 名称。无官能团时不涉及位置号。
- 取代基顺序规则：
  - 将各种取代基的连接原子，按原子序数的大小排列，原子序数大的顺序在前。若为同位素，则质量数高的

顺序在前。如： $I > Br > Cl > F > O > N > C > D > H$ 。

- 若多原子基团的第一个连接原子相同，则比较与它相连的其它原子，先比较原子序数最大的原子，再比较第二大的，依次类推。若第二层次的原子仍相同，则沿取代链依次相比，直至比出大小为止。如：  
 $-CH_2OH > -CH_2C(CH_3)_3 > -CH_2CH(CH_3)_2 > -H$ 。
- 含不饱和键时排列顺序大小的规则：连有双键或叁键的原子可以认为连有两个或三个相同的原子。如  
 $-C \equiv CH > -CH=CH_2 > -CH(CH_3)_2$ 。
- 习惯命名法：命名直链烷烃时与系统命名法相同，命名有支链的烷烃时只适用简单烷烃。
- 衍生物命名法：以甲烷为母体，其它部分都作为取代基来命名。一般总是选连有烷基最多的碳原子作为甲烷的碳原子。
- 俗名：通常根据来源命名。

### 2.1.3 烷烃的结构

- 结构特点：
  - 烷烃分子中的碳都是  $sp^3$  杂化。
  - 烷烃中的碳氢键和碳碳键都是  $\sigma$  键。
  - 甲烷具有正四面体的结构特征。
  - 当烷烃中的碳原子数大于 3 的时候，碳链就形成锯齿形状。
- 构象异构
  - 构象：一个已知构型的分子，仅由于  $\sigma$  键的旋转而引起分子中的原子或基团在空间的特定排列形式称为构象。
  - 构象异构体：单键旋转时会产生无数个构象，这些构象互为构象异构体（或称旋转异构体）。
  - 立体结构的表示法：

	透视式（伞形式）	锯架式	纽曼投影式
重叠式构象			

- 纽曼投影式画法：前一个碳为圆点，后一个碳为圆圈，取代基连接在圆点或圆圈上。
- 乙烷的构象：交叉式相对更稳定。稳定构象位于势能曲线谷底的构象。非键连相互作用：不直接相连的原子间的排斥力。温度较低时趋向于稳定构象。
  - 正丁烷的构象：两个甲基对位交叉时最稳定，全重叠时最不稳定。
  - 由于分子主要以交叉式构象的形式存在，所以高级烷烃的碳链呈锯齿形。

### 2.1.4 烷烃的物理性质

- 有机分子结构与物理性质的关系：
  - 分子间作用力：范德华力、氢键等。
  - 范德华力：分子之间的相互吸引力。
  - 氢键：与分子中电负性大的原子 X 以共价键相连的 H 原子还可以与另一个原子半径较小、电负性大的原子 Y（F、O、N）之间生成一种弱的键。比范德华力强。影响化合物的沸点及稳定性。

- 沸点取决于分子间作用力：极性越大沸点越高；相对分子量越大沸点越高；分子间有氢键沸点升高；支链越多沸点越低。
- 熔点取决于分子间作用力和分子对称性：对称性越好熔点越高。
- 烷烃的物理性质：
  - 烷烃是非极性分子。
  - 溶解度：溶于非极性溶剂，不溶于极性溶剂。
  - 比重：烷烃的密度均小于 1，随分子量增加而增加。
  - 沸点：沸点一般很低（非极性，只有色散力）；随相对分子质量增大而增大；相对分子质量相同，支链越多沸点越低。
  - 熔点：随相对分子质量增大而增大；偶数碳烷烃比奇数碳烷烃的熔点升高值大；相对分子质量相同，支链越多熔点越低。
- 烷烃的来源：石油是重要的烷烃资源，主要有几百种烃类组成。石油裂解是将其中的烷烃打碎成较小的片段，是获得汽油和其他液体燃料的重要步骤之一。

### 2.1.5 烷烃的化学性质

- 总体特点：
  - 非常稳定。对强酸，强碱，强氧化剂，强还原剂都不发生反应。
  - 烷烃的多数反应都是通过自由基机理进行的。
- 自由基：带有孤电子的原子或基团。分为一级碳自由基、二级碳自由基、三级碳自由基。
  - 碳自由基的最外层为七个电子，反应时总要寻找另外的电子来达到八隅体结构，所以是亲电的。
  - 碳自由基的结构： $\text{CH}_4 \longrightarrow \text{CH}_3\cdot + \text{H}\cdot$ ，C 由  $\text{sp}^3$  杂化变为  $\text{sp}^2$  杂化。
  - 自由基的稳定性：影响因素：电子离域，空间阻碍，螯合作用和邻位原子的性质等。 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\cdot$   

$$> (\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot > (\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot > \text{CH}_3\text{CH}_2\cdot > \text{CH}_3\cdot > \text{C}_6\text{H}_5\cdot$$
  - $\sigma - \text{p}$  超共轭：自由基相邻 C 上 C-H 键的  $\sigma$  轨道或烷基上的 C-C 键的  $\sigma$  轨道可以和自由基上的 p 轨道发生部分重叠，使  $\sigma$  键上的电子云部分离开原来的区域。离域可以使得体系变得比较稳定，这种现象称为  $\sigma - \text{p}$  超共轭。C-H $\sigma$  键越多，超共轭效应越大，其结果是能量降低，该降低的能量被称为超共轭能。
- 自由基反应：由化学键均裂引起的反应称为自由基反应。共性：
  - 反应机理包括链引发、链增长、链终止三个阶段。
  - 反应必须在光、热或自由基引发剂的作用下发生。
  - 溶剂的极性、酸或碱催化剂对反应无影响。
- 过渡态理论：任何一个化学反应都要经过一个过渡态才能完成。 $\text{A} + \text{BC} \longrightarrow [\text{A} \cdots \text{B} \cdots \text{C}]^\ddagger \longrightarrow \text{AB} + \text{C}$ 。
  - 过渡态：在反应物互相接近的反应进程中，与势能最高点相对应的结构称为过渡态。特点：能量高；极不稳定，不能分离得到；旧键未完全断开，新键未完全形成。
  - 中间体：两个过渡态之间的产物。中间体能分离得到，过渡态不可分离得到。
  - 活化能：由反应物转变为过渡态所需要的能量。
  - Hammond 假定：在简单一步反应中，过渡态的结构、能量类似于势能接近一边的化合物。
- 烷烃的卤化：
  - 取代反应：分子中的原子或基团被其它原子或基团取代的反应。
  - 卤代反应：分子中的原子或基团被卤原子取代的反应。

- 甲烷的氯化:  $\text{CH}_4 + \text{Cl}_2 \xrightarrow{h\nu} \text{CH}_3\text{Cl} + \text{HCl}$ 。反应机理: 自由基取代反应。
  - 链引发:  $\text{Cl}_2 \xrightarrow{h\nu} 2\text{Cl}\cdot$ 。
  - 链增长 (最重要):  $\text{CH}_4 + \text{Cl}\cdot \longrightarrow \text{CH}_3\cdot + \text{HCl}$ ,  $\text{CH}_3\cdot + \text{Cl}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{Cl} + \text{Cl}\cdot$ 。
  - 链终止:  $\text{Cl}\cdot + \text{Cl}\cdot \longrightarrow \text{Cl}_2$ ,  $\text{CH}_3\cdot + \text{CH}_3\cdot \longrightarrow \text{CH}_3\text{CH}_3$ ,  $\text{Cl}\cdot + \text{CH}_3\cdot \longrightarrow \text{CH}_3\text{Cl}$ 。
- 甲烷氯化反应势能图分析: 第一步反应的活化能比较大, 是速控步骤; 第二步反应利于平衡的移动。反应 1 吸热, 反应 2 放热, 总反应放热, 所以反应只需开始时供热。过渡态的结构与中间体 (中间体是自由基) 相似, 所以过渡态的稳定性顺序与自由基稳定性顺序一致。
  - 推论:  $3^\circ\text{H}$  最易被取代,  $2^\circ\text{H}$  次之,  $1^\circ\text{H}$  最难被取代。
  - 甲烷氯化反应生成多种产物, 该反应只适宜工业生产而不适宜实验室制备。
  - 甲烷卤化反应的比较: 氟化反应难以控制; 碘化反应一般不用, 碘自由基不活泼; 氯化、溴化反应常用, 氯化较快。
  - 烷烃卤化反应的选择性: 氯化、溴化反应都有选择性, 溴化反应选择性较高。活性高的试剂进行反应的活化能低, 过渡态接近反应物, 因此产物自由基稳定性在过渡态中影响较小。活性低的试剂进行反应的活化能高, 过渡态接近产物, 因此产物自由基稳定性在过渡态中影响较大。

## 2.2 环烷烃

### 2.2.1 环烃的分类

- 单环烷烃: 通式  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$ 。
- 集合环烷烃: 两个或两个以上的环系各以一个碳原子用单键或双键直接相连而成的化合物称为集合环烷烃。
- 桥环烷烃: 共用两个或两个以上碳原子的多环烷烃。
- 螺环烷烃: 单环之间共用一个碳原子的多环烷烃。

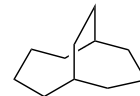
### 2.2.2 环烃的命名

- 单环烷烃的命名
  - 确定母体: 没有取代基的环烷烃本身就是母体, 命名时只须在相应的烷烃前加 “环”; 环上有取代基的环烷烃, 以环为母体还是以链为母体视情况而定。
  - 编号采用最小编号数字原则, 让取代基有最小的编号数字。
  - 标明立体异构。
- 顺反异构是由于环的存在使分子中某些原子在空间的位置不同。不能通过键的旋转而改变。顺反异构是立体异构。
  - 环上带有三个或更多基团时, 若用顺, 反表示构型, 要选用一个参照基团, 通常选 1 位的基团为参照基团。用 r-1 表示, 放在名称的最前面。如: r-1, 顺-2, 反-4-三甲基环己烷。
- 集合环烷烃的命名
  - 常以大环作为母体, 小环作取代基。
  - 两个相同的环连接在一起, 用 “联+环烷烃的名称” 来命名。
- 桥环烷烃的命名
  - 确定母体烃的名称: 根据参与成环碳原子的总数目而定;
  - 确定环数: 环数等于把化合物切开成开链烃的最少切割次数;
  - 编号: 桥环和稠环的命名是从共用碳原子的一头 (桥头) 开始, 沿最长的一边编号到另一个共用碳原子



(另一桥头)，再沿余下的最长桥编回到起始桥头，最短的桥最后编号，并且仍需从起始桥头一端的碳原子开始编号。

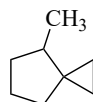
- 注明桥的结构，将各桥上所含碳原子数按由多到少的次序用数字表示（从大到小），放在词头和母体名称之间的方括号内，并用小圆点隔开写出母体的名称。如：二环[4.3.2]十一烷。



- 若环上有取代基，则取代基的编号，名称放在母体前；若有多个取代基，按次序排列。

#### • 螺环烷烃的命名

- 确定母体烃的名称：根据所有成环碳原子的数目确定。
- 编号：编号从较小环中邻接于螺原子的碳原子开始，编完小环，再编螺原子和大环。
- 标明结构：确定方括号内的数字，顺着环的编号次序，用数字表明螺原子之间的碳原子数目（从小到大），依次写在方括号内。如：4-甲基螺[2.4]庚烷。



## 2.2.3 环烷烃的物理性质

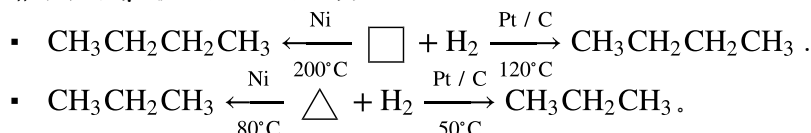
- 环烷烃的分子结构比链烷烃排列紧密，所以沸点、熔点、密度均比链烷烃高。

## 2.2.4 环烷烃的化学性质

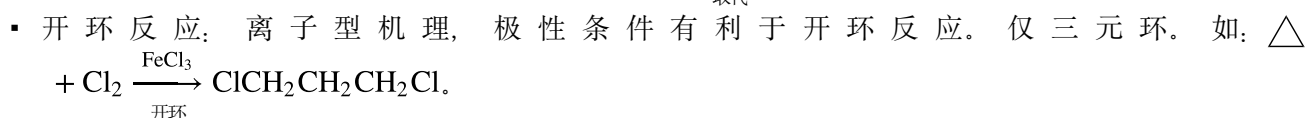
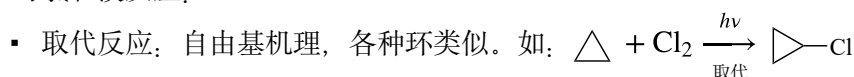
- 大环、中环化合物的化学性质与链烷烃相似，对一般试剂表现得不活泼。
- 在发生取代反应时，由环烷烃所得的产物比链烷烃简单。发生一元取代时环烷烃只产生一个一元取代物。
- 小环烷烃特别是三元环化合物具有特殊的化学性质。由于环内张力大，分子不稳定，比较容易发生开环反应。环的反应性：三元 > 四元 > 五、六、七元。

#### • 开环加成反应：

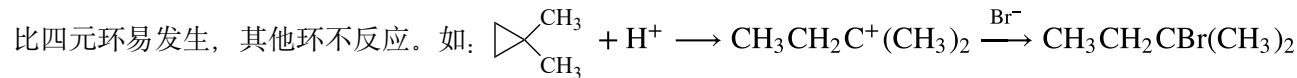
- 催化加氢：仅三元、四元环发生。



- 与氯和溴反应：



- 与氢卤酸的加成键断裂发生在取代基最多和最少的 C—C 之间。离子型机理，极性大的键易打开。三元环比四元环易发生，其他环不反应。如：

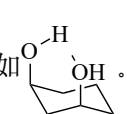


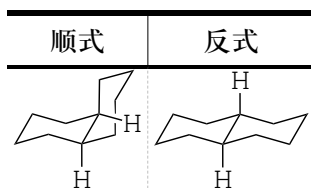
。

## 2.2.5 环形化合物的构象

#### • Baeyer 张力学说

- 提出基础：所有的碳都应有正四面体结构，碳原子成环后，所有成环的碳原子都处在同一平面上（当环碳原子大于 4 时，这一点是不正确的）。
- 张力学说的内容：当碳原子键角偏离  $109^\circ 28'$  时产生角张力，偏离越多张力越大。根据该观点五元环最稳定，大于五元环都越来越不稳定，与事实不符。

- 环烷烃的燃烧热：用热力学方法研究张力能。燃烧热：1 mol 纯烷烃完全燃烧生成  $\text{CO}_2$  和水时放出的热。每个  $-\text{CH}_2-$  的燃烧热应该是相同的，约为  $658.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。表明五元和五元以上的环烷烃都是稳定的。
- 近代理论：
  - 角张力：轨道没有按轴向重迭，导致键长缩短，电子云重叠减少，造成内能升高。
  - 扭转张力：在两个  $\text{sp}^3$  杂化的 C 原子之间，任何与稳定构象交叉式的偏差都带来扭转张力。
  - 空间张力（范德华张力）：非成键原子或基团，相距如大于范德华半径之和则将产生范德华引力，如小于范德华半径之和则将产生斥力。
  - 其它作用：非成键原子或基团间的偶极相吸或相斥，以及氢键。
- 环丙烷的构象：
  - 弯曲键， $\text{C}-\text{C}-\text{C}$  键角为  $105^\circ 30'$ 。C-C 键长比一般的短，六对 C-H 都处于重叠式。
- 环己烷的构象：
  - 椅式构象：
    - 有 6 个直立键（a 键），有 6 个平键（e 键）。相邻两个碳原子的 e 键和 a 键互为反式结构。e 键和 a 键可以互变。
    - 环中相邻两个碳原子均为邻位交叉。
    - 有  $\text{C}_3$  对称轴。（过中心，垂直于 1, 3, 5 平面和 2, 4, 6 平面）
  - 船式构象：
    - 1, 2, 4, 5 四个碳原子在同一平面内，3, 6 碳原子在这一平面的上方。
    - 1, 2 和 4, 5 之间有两个正丁烷似的全重叠，1, 6、5, 6、2, 3、3, 4 之间有四个正丁烷似的邻位交叉。
    - 椅式构象是环己烷的优势构象。桥环化合物只能取船型。
  - 扭船式构象：所有的扭转角都是  $30^\circ$ 。
- 一取代基环己烷的构象：直键甲基取代比平键取代势能高。
- 二取代基环己烷的构象：
  - 带有相同基团的多取代环己烷，如果没有其它因素的参与，那么在两个构象异构体之间，总是有较多取代基取 e 键向位的构象为优势构象。
  - 带有不同基团的多取代环己烷，如果没有其它因素的参与，那么其优势构象总是趋向于使作用最强的和较强的基团尽可能多地取 e 键的向位。
  - 氢键、偶极作用等会导致一些特殊的构象，如 .
- 十氢化萘的构象：



## 第 3 章 对映异构

### 3.1 立体异构现象的分类

- 立体异构体：分子中的原子或原子团互相连接的次序相同，但在空间的排列方向不同而引起的异构体。
- 构象异构：分子内单键旋转位置不同而产生的异构，可以通过单键的旋转而互相转化。
- 顺反异构：共价键受阻而产生的原子在空间排布的位置不同。
- 对映异构：分子中没有对称性而引起的具有不同旋光能力的立体异构体。

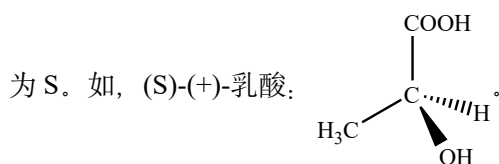
### 3.2 旋光性和手征性分子构型

- 旋光性：当偏振光通过它的溶液时，可以使偏振光振动的偏振面发生偏转，这种现象叫做旋光现象。能使平面偏振光旋转一定角度的物质称为旋光性物质。
- 手征性：像左右手一样，互为镜像但不能完全重合的性质。
- 手性分子：不能与其镜像重叠的分子为手性分子；手性分子有旋光性。
  - 判断依据：一个分子必须具有不对称的结构，没有对称面与对称中心等结构，才有实物与镜像不能重合的手征性。与碳相连的四个基团都不相同，就找不到对称面，因而有手征性，这种碳称为手性碳或不对称碳原子，用\*标出。

### 3.3 手性分子的分类及情况分析

#### 3.3.1 含手性碳原子的手性分子

- 含一个手性碳原子的化合物
  - 对映异构体：具有镜像与实物关系的一对旋光异构体。特点：结构上，镜影与实物的关系；内能相同；旋光能力相同，方向相反；理化性质在非手性环境中相同，在手性环境中有所区别。
  - 外消旋体：一对对映体等量混合，得到外消旋体。旋光为零，与纯对映体的物理性质不同。
  - 构型和构型标记：
    - D、L 构型标记：与假定的 D、L 甘油醛相关联而确定的构型，是人为规定的。
    - R、S 构型标记：绝对构型，能真实代表某一光活性化合物的构型。将与手性碳相连的四个不同的基团或原子按由大到小的顺序排出，基团大小比较与系统命名中相同，把最小的基团或原子放在眼对面最远的位置，在眼前余下三个基团或原子，观察这三个基团由大到小的顺序，如为顺时针称为 R，逆时针称为 S。如，(S)-(+)-乳酸：



- Fischer 投影式：
  - 将含有手性碳的碳链竖直列出，使水平的键突出纸前，垂直键伸向纸后而得到。一般将最高氧化态基团写在上端。
  - Fischer 投影式转动遵守的规则：转动  $180^\circ$  为同一化合物， $90^\circ$  为对映体。基团两两交换奇数次得对映体，偶数次为同一化合物。
- 含两个手性碳原子的手性分子
  - 一般情况下，具有  $n$  个手性碳的旋光异构数目为  $2^n$ 。含有两个不相同的手性碳时有 4 种结构，两对结构

内部互为对映体，之间不呈镜影关系的旋光异构体为非对映体。

- 含两个相同手性碳原子的化合物：3 种结构，包括内消旋体。例如酒石酸。
- 内消旋体：分子内含有平面对称性因素的没有旋光性的立体异构体。非对映体具有不同的旋光能力、不同的物理非对映体具有不同的旋光能力、不同的物理性质、和不同的化学性质。性质、和不同的化学性质。
- 两端含有相同手性碳的化合物中， $C_3$  为假不对称原子。例如  $HOOC-C(OH)H-C(OH)H-C(OH)H-COOH$  共 4 种结构。
- 含手性碳原子的单环化合物：通过其平面式的对称性来判别，凡是有对称中心和对称平面的单环化合物无旋光性，反之则有旋光性。

### 3.3.2 不含手性碳原子的手性分子

- 有手性中心的旋光异构体：除 C 外，N、S、P、As 等也能作为手性中心。N 的孤对电子不稳定，而铵盐可以有手性。
- 有手性轴的旋光异构体：
  - 丙二烯型的旋光异构体： $\begin{matrix} a \\ \diagdown \\ C=C=C \\ \diagup \\ b \end{matrix}$ 。
  - 联苯型的旋光异构体：由于位阻太大引起的旋光异构体称为位阻异构体。
  - 把手化合物
  - 有手性面的旋光异构体：六螺并苯（有手性）。两端的 H 距离较近，相互错开。

## 3.4 旋光异构体的性质

- 化学性质：对映体与非旋光性试剂作用时，具有完全相同的化学性质。与旋光性试剂作用时，有不同的化学性质。
- 外消旋体的拆分：将外消旋体拆分成左旋体和右旋体。
  - 化学析解法：形成和分离非对映异构体的析解法。析解试剂的条件：
    - 析解剂与被析解剂之间易反应合成，又易被分解。
    - 两个非对映立体异构体在溶解度上有可观的差别。
    - 析解剂应当尽可能地达到旋光纯度。
    - 析解剂必须是廉价的，易制备的，或易定量回收的。
  - 晶种结晶法：在过饱和溶液（外消旋体）中加入少量左或右旋体的晶体，与晶种相同的异构体优先结晶析出，滤液中另一种异构体过量，再加入外消旋体，另一种异构体优先析出。
  - 反向结晶法：在过饱和溶液（外消旋体）中加入少量手性抑制剂，手性抑制剂选择性的吸附在某一对映体的晶核上，抑制其晶体生长。而另一异构体则不受影响，结晶析出。
  - 微生物或酶作用下的析解。
  - 色谱分离法：选择光活性物质作柱色谱的吸附剂。
- 不对称合成：通过反应把分子中的一个对称的结构单元转化为不对称的结构单元，称之为不对称合成。常采用的方法：手性反应物、手性试剂、手性溶剂、手性催化剂、在反应物中引入手性等。
  - 对映体过量百分率  $\% ee = \frac{|[R] - [S]|}{[R] + [S]} \times 100 \%$ 。
  - 由于反应物中手性碳的存在，使得  $C_3$  有选择地生成新的手性碳原子，即新的手性碳的 R、S 构型不完全相等，这种现象称为不对称诱导。过渡态不完全相同，活化能不同，反应速度就不同。

- 大量的实验事实证明：一个非手性分子在反应过程中产生一个手性中心时，产物为外消旋体；但一个手性分子在反应过程中产生第二个手性中心时，将会产生 2 个不等量的非对映体。
- 在动植物体内进行着大量的不对称合成，如葡萄糖为 D 型，氨基酸为 L 型，这是由于生物体内有旋光酶的作用，酶的选择性高。

## 第 4 章 卤代烃

### 4.1 卤代烃的分类、命名和结构

- C-X 键为极性共价键，成键电子对偏向 X。

### 4.2 卤代烃的物理性质

- 沸点：分子量升高，沸点升高，在异构体中支链越多，沸点越低。
- 溶解度：所有的卤代烃均不溶于水。能溶解许多有机化合物，是常用的有机溶剂。
- 密度：一氟代烃、一氯代烃的密度小于 1，其它卤代烃的密度大于 1。
- 可燃性：卤素增多，可燃性降低。因其蒸汽比空气重，可作灭火剂。

### 4.3 卤代烃的化学性质

#### 4.3.1 电子效应

- 诱导效应：因分子中原子或基团的极性（电负性）不同而引起成键电子云沿着原子链向某一方向移动的效应。
  - 特点：沿原子链传递；很快减弱（三个原子）。
  - 一般规律：直接相连原子的电负性强，则吸电子诱导效应强；直接连接的原子相同，其所连接的原子带正电荷和配位键，有强吸电子诱导效应；吸电子诱导效应  $sp > sp^2 > sp^3$ 。
  - 常见的吸电子基团： $-\overset{+}{N}R_3 > -NO_2 > -C\equiv N > -F > -Cl > -Br > -I > -C\equiv C > -OCH_3 > -OH > -C_6H_5 > -C=C > H$ 。
  - 常见的给电子基团： $(CH_3)_3C > (CH_3)_2C > CH_3CH_2 > CH_3 > H$ 。
- 共轭效应：在共轭体系中，由于原子间的一种相互影响而使体系内的  $\pi$  电子（或 p 电子）分布发生变化的一种电子效应。
  - 共轭体系：单双键交替出现的体系。包括  $\pi-\pi$  共轭、 $p-\pi$  共轭。
  - 特点：只能在共轭体系中传递；不管共轭体系有多大，共轭效应能贯穿于整个共轭体系中。
  - 给电子共轭效应： $\overset{\cdot\cdot}{Cl}-\overset{\curvearrowright}{C}=\overset{\curvearrowright}{C}-\overset{\curvearrowright}{C}=\overset{\curvearrowright}{C}-$
  - 吸电子共轭效应： $\begin{array}{c} \diagup \\ C=C-C=O \\ \diagdown \end{array}$
- 超共轭效应：当 C-H 的  $\sigma$  键与  $\pi$  键（或 p 电子轨道）处于共轭位置时，也会产生电子的离域现象，这种 C-H 键  $\sigma$  电子的离域现象叫做超共轭效应。
  - 特点：超共轭效应比共轭效应弱得多；在超共轭效应中，C-H 键一般是给电子的；C-H 键越多，超共轭效应越大。

### 4.3.2 碳正离子

- 碳正离子：含有只带六电子的碳的体系。亲电性，平面型， $sp^2$  杂化。
- 影响碳正离子稳定性的因素：
  - 电子效应：有利于正电荷分散的给电子因素能使碳正离子稳定，如：烷基的给电子诱导效应、 $p-\pi$  共轭、 $\sigma-p$  超共轭。稳定性： $3^\circ C > 2^\circ C > 1^\circ C > CH_3^+$ ，烯丙基  $C^+ > 1^\circ C^+$ 。
  - 几何形状的影响：桥头碳原子由于其刚性结构不易形成具有平面  $sp^2$  轨道的碳正离子。
  - 空助效应：当碳与三个大的基团相连时，有利于碳正离子的形成。因为碳正离子是平面结构，三个取代基成  $120^\circ$ ，相互间距离较远，减少了拥挤。
  - 重排反应：当化学键的断裂和形成发生在同一分子中时，引起组成分子的原子的配置方式发生改变，从而形成组成相同，结构不同的新分子，这种反应称为重排反应。由于三级碳正离子比二级碳正离子更稳定，当二级碳正离子相邻碳为三级碳时，会将三级碳上所连的基团转移到二级碳上，由三级碳带正电。

### 4.3.3 亲核取代反应 ( $S_N$ )

- 亲核取代反应：有机化合物分子中的原子或基团被亲核试剂取代的反应。总反应式： $RCH_2-A + Nu : \longrightarrow RCH_2-Nu + A :$ 。底物受亲核试剂攻击后形成产物和离去基团。
- 机制：反应包括中心碳原子与离去基团 X 相连的键断裂，进入基团(亲核试剂)和中心碳原子构成新键。
- 双分子亲核取代反应 ( $S_N2$ )：有两种分子参与了决定反应速度关键步骤的亲核取代反应。
  - 反应机理：亲核试剂攻击中心碳，形成连有五个基团的过渡态，随后离去基团离去，生成产物。
  - 特点：这是一个一步反应，只有一个过渡态。过渡态的结构特点是：中心碳是  $sp^2$  杂化，它与五个基团相连，与中心碳相连又未参与反应的三个基团与中心碳原子处于同一平面上，进入基团(亲核试剂)和离去基团处在与该平面垂直，通过中心碳原子的一条直线上，分别与中心碳的 p 轨道的二瓣结合。所有产物的构型都发生了翻转(瓦尔登翻转)。
- 单分子亲核取代反应 ( $S_N1$ )：只有一种分子参与了决定反应速度关键步骤的亲核取代反应。
  - 反应机理：底物解离出碳正离子，随后亲核试剂攻击碳正离子生成产物。其中第一步为决速步。
  - 特点：这是一个两步反应，有两个过渡态，一个碳正离子中间体；这是一个一级动力学控制的单分子反应，由于亲核试剂可以从碳正离子两侧进攻，而且机会相等，因此若与卤素相连的碳是不对称碳，则可以得到构型保持和构型翻转两种产物；反应中伴随有重排产物；会发生溶剂解反应。
  - 溶剂解反应：如果反应体系中没有另加试剂，底物就将与溶剂发生反应。反应速度较慢，大多作为副反应。
- 影响亲核取代反应的因素：
  - 烃基结构的影响：
    - 对  $S_N2$ ， $-CH_3 > 1^\circ C > 2^\circ C > 3^\circ C$ 。原因是中心碳相连取代基越多，空间位阻越大，亲核试剂难以进攻，且过渡态不稳定。
    - 对  $S_N1$ ， $3^\circ C > 2^\circ C > 1^\circ C > -CH_3$ 。原因是该反应生成碳正离子中心体，三级碳正离子最稳定，超共轭效应最大，最易生成。
    - 烯丙型、苯甲型卤代烷两种反应都容易进行。对  $S_N2$ ，其空阻较小， $\pi$  键可以分担电子，过渡态稳定；对  $S_N1$ ，其生成的碳正离子具有给电子共轭效应而稳定。
    - 苯型、乙烯型卤代烃较难发生  $S_N$ 。原因是  $C-X$  键形成共轭效应不易断裂。
    - 桥头卤素不利于  $S_N$ 。对  $S_N2$ ，不利于亲核试剂从背面进攻；对  $S_N1$ ，不利于形成碳正离子的平面结

构。

。试剂亲核性的影响:

- 试剂亲核性越强, 对  $S_N2$  越有利; 试剂亲核性强弱对  $S_N1$  不重要。
- 亲核试剂的亲核性由两种因素决定: 试剂的给电子能力; 试剂的可极化性。给电子能力强, 可极化性大, 试剂亲核性强。
- 可极化性: 一个极性化合物, 在外电场的影响下, 分子中的电荷分布可产生相应的变化。原子体积越大, 越容易变形, 可极化性越强。
- 同周期中, 亲核试剂的亲核能力由给电子能力决定。电负性增强, 吸电子能力增强, 给电子能力下降, 亲核性下降。碱性与亲核性的顺序一致。
- 同族中, 亲核试剂的亲核能力由可极化性决定。由上到下原子核对电子控制减弱, 可极化性增大, 亲核性增强。碱性与亲核性的顺序不一致。
- 负离子的亲核性大于中性分子。
- 同种原子与不同原子或基团相连时, 一般亲核性顺序和碱性大小顺序一致; 例外情况:  $CH_3O^- < CH_3CH_2O^- < (CH_3)_2CO^- < (CH_3)_3CO^-$ , 原因是体积逐渐增大, 亲核试剂难以进攻。
- 常用弱碱强亲核试剂:  $RS^- > CN^- > I^- > NH_3 (RNH_2)$ 。强碱强亲核试剂:  $NH_2^- > RO^- \approx HO^-$ 。弱碱弱亲核试剂:  $ROH > H_2O$ 。

。溶剂的影响:

- 质子极性溶剂: 能与负离子形成强的氢键, 一般分子中氢连在电负性大的原子上。如:  $CH_3OH$ 、 $HCOOH$ 。
- 非质子极性溶剂: 介电常数大于 15, 偶极距大于 2.5 D。如: N,N-二甲基甲酰胺 (DMF), 二甲基亚砷 (DMSO), 丙酮。对  $S_N2$  反应有利。质子极性溶剂降低亲核试剂亲核性不利于  $S_N2$ 。质子和非质子极性溶剂对  $S_N1$  反应有利, 有利于卤代烷离解, 增加溶剂极性有利。
- 非极性溶剂: 介电常数小于 15, 偶极距 0 ~ 2 D。对  $S_N2$ 、 $S_N1$  反应都不利。
- 应用: NaI - 丙酮溶液鉴定卤代烷 (NaI 溶于丙酮, NaBr、NaCl 不溶于丙酮)。

。离去基团的影响:

- 离去基团的离去能力越强, 对反应越有利。
- 键能越弱、离去基团碱性越弱, 越易离去。
- 卤代烷的活性顺序:  $RI > RBr > RCl$ 。
- $I^-$  负离子是一个好的离去基团, 也是一个好的亲核试剂。可以作为亲核取代反应的中转站。

#### 4.3.4 消除反应

- 卤代烃的消除反应: 卤代烃失去一分子卤化氢, 生成烯烃的反应。
- 双分子消除反应 ( $E2$ ): 在强碱作用下发生, 如 NaOH、KOH、 $NaOC_2H_5$ 、 $t-BuOK$ 。
  - 反应机理: 碱攻击  $\beta-H$ , 形成过渡态, 随后碱与  $\beta-H$  以及与 H 反式共平面的 X 离解, 形成碳碳双键。
- 单分子消除反应 ( $E1$ ):
  - 反应机理: 底物解离出碳正离子, 随后亲核试剂攻击  $\beta-H$  生成产物。其中第一步为决速步。
- 消除反应的方向: 生成的烯烃一般以双键旁取代烷基多的烯烃为主。烷基取代基多,  $\sigma - \pi$  超共轭更多, 产物更稳定。
- 影响消除反应的因素:

- 烷基结构的影响：对 E1 和 E2，卤代烷的反应速度都是  $3^\circ\text{C} > 2^\circ\text{C} > 1^\circ\text{C}$ 。原因是 E2 反应被进攻的是  $\beta\text{-H}$ ，受空阻影响小，且卤代烷上  $\beta\text{-H}$  越多，被夺去 H 的机会越多，反应越快。
- 碱的影响：
  - 有强碱存在时多数卤代烷按照 E2 机理发生消除。
  - 三级卤代烷在极性溶剂中发生溶剂解才发生 E1 反应，是  $\text{S}_{\text{N}}1$  的竞争反应，通常产物为混合物。

#### 4.3.5 卤代烃取代与消除反应的竞争

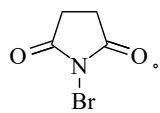
- 碱性弱，亲核性弱，容易发生 E1 和  $\text{S}_{\text{N}}1$ ，合成上无意义。 $\text{S}_{\text{N}}2$  和 E2 合成上用处多。
- $\text{S}_{\text{N}}2$  和 E2 竞争反应的一般规律：
  - 试剂亲核性强，碱性弱，有利于  $\text{S}_{\text{N}}2$ 。常见弱碱性强亲核试剂： $\text{RS}^-$ 、 $\text{I}^-$ 、 $\text{NH}_3$  ( $\text{RNH}_2$ )。
  - 亲核试剂碱性强，有利于 E2。常见强碱性亲核试剂： $\text{RO}^-$ 、 $\text{HO}^-$ 、 $\text{RHO}^-$ 、 $\text{R}^-$ 、 $\text{NH}_2^-$ 。
  - 空阻大的强碱性亲核试剂，有利于 E2。常见空阻大的强碱性亲核试剂： $(\text{CH}_3)_3\text{CO}^-$ 、 $[(\text{CH}_3)_2\text{CH}]_2\text{N}^-$ 。
  - 提高反应温度，有利于 E2。

卤代烃	反应性质
$\text{CH}_3\text{X}$	$\text{S}_{\text{N}}2$
$1^\circ\text{C}$	主要进行 $\text{S}_{\text{N}}2$ ，空阻大的强碱主要进行 E2
$2^\circ\text{C}$	强亲核试剂、弱碱主要进行 $\text{S}_{\text{N}}2$ ，其它为 $\text{S}_{\text{N}}$ 与 E 的混合物
$3^\circ\text{C}$	不进行 $\text{S}_{\text{N}}2$ ，强碱主要进行 E2，弱碱一般为 $\text{S}_{\text{N}}1$ 和 E1 的混合物

#### 4.3.6 氯仿的分解

- $\text{CHCl}_3 + \text{O}_2 \longrightarrow \text{Cl}_3\text{COOH} \xrightarrow{-\text{HOCl}} \text{Cl}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{Cl}^\bullet$
- 氯仿遇空气或日光会分解成剧毒的光气。通常将氯仿储藏在棕色的瓶子里，储藏时加入 1 % 的乙醇以破坏光气。

### 4.4 卤代烷的制备

- 烃的卤化：
  - $\text{Cyclohexane} \xrightarrow[h\nu]{\text{X}_2} \text{Cyclohexyl-X}$ ,  $\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}$ 。氟代烃、碘代烃不能用此法制备。
  - $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 \xrightarrow[\text{CCl}_4]{\text{NBS, BPO}} \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Br}$  (烯丙型、苯甲型)。NBS: 
  - $\text{C}_6\text{H}_6 \xrightarrow{\text{X}_2/\text{Fe}} \text{C}_6\text{H}_5\text{X}$ ,  $\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}$ 。氟代烃、碘代烃不能用此法制备。
- 烯、炔烃的加成：
  - $\text{R-CH=CH}_2 \xrightarrow{\text{HX}} \text{R-CH}_2\text{-CH}_2\text{X}$ , 或  $\text{R-CH=CH}_2 \xrightarrow{\text{HBr}} \text{R-CH}_2\text{-CH}_2\text{X}$ ,  $\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}, \text{I}$ 。
  - $\text{R-CH=CH}_2 \xrightarrow{\text{X}_2} \text{R-CH(X)-CH}_2\text{X}$ , 或  $\text{R-CH=CH}_2 \xrightarrow[\text{X}_2/\text{H}_2\text{O}]{\text{过氧化物}} \text{R-CH(OH)-CH}_2\text{X}$ ,  $\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}$ 。
- 卤素置换:  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl} + \text{NaI} \xrightarrow{\text{丙酮}} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I} + \text{NaCl}$ 。
- 由醇制备：
  - $\text{R-OH} + \text{HX} \longrightarrow \text{R-X}$ 。



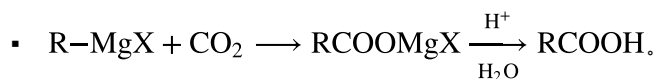
- $R-OH + PX_3 \longrightarrow R-X + P(OH)_3$ 。
- $R-OH + SOCl_2 \longrightarrow R-Cl$ 。

## 4.5 金属有机化合物

- 定义：金属与碳直接相连的一类化合物称为有机金属化合物。由卤素制备金属有机化合物时基团电负性翻转。
- 结构：金属与碳之间的键介于共价键和离子键之间，具有相当的稳定性，又有相当的活性，用处大。与醚类溶剂（乙醚、四氢呋喃）有络合作用。

### 4.5.1 格氏试剂

- 制备： $RX + Mg \xrightarrow{\text{无水乙醚, } I_2} RMgX$ 。形成格氏试剂的活泼性： $RI > RBr > RCl > RF$ 。
- 溶剂一般为无水乙醚、四氢呋喃。 $\text{Cyclohexyl-Cl} + Mg \xrightarrow{\text{无水乙醚, } 35^\circ C} \text{Cyclohexyl-MgCl}$ 。
- 双键或苯环上的卤原子，特别是氯原子在乙醚中不易形成格氏试剂，需要用四氢呋喃做溶剂。如：  
 $\text{Ph-Cl} + Mg \xrightarrow{\text{无水乙醚}} \text{不反应}$ ,  $\text{Ph-Cl} + Mg \xrightarrow{\text{无水四氢呋喃}} \text{Ph-MgCl}$ 。
- 溶剂应绝对无水、无氧、无活泼氢。
- 格氏试剂很活泼，卤代物上带有烷基、芳香基、烷氧基、卤素可以制备格氏试剂。
- 格氏试剂的反应：
  - 带有活泼氢的化合物：通常是需要注意避免的副反应
    - $R-MgX + HOH \longrightarrow RH + Mg(OH)X$ 。
    - $R-MgX + R'OH \longrightarrow RH + Mg(OR')X$ 。
    - $R-MgX + R'NH_2 \longrightarrow RH + Mg(NHR')X$ 。
    - $R-MgX + HC\equiv CR' \longrightarrow RH + R'C\equiv CMgX$ 。
  - 与活泼卤代烷反应：这是增长碳链的重要方法，适用于三级、烯丙型、苯甲型活泼卤代烷，一级、二级卤代烷不发生此反应。
    - $R-MgX + (CH_3)_3CCl \longrightarrow (CH_3)_3C-R + MgClX$ 。
    - $R-MgX + CH_2=CHCH_2Cl \longrightarrow CH_2=CHCH_2-R + MgClX$ 。
    - $R-MgX + PhCH_2X \longrightarrow PhCH_2-R + MgClX$ 。
  - 与羰基化合物加成：分析带电情况，羰基化合物中 C 带正电，O 带负电。格氏试剂中 R 带正电，MgX 带负电。
    - $R-MgX + HCHO \longrightarrow RCH_2OMgX \xrightarrow{H^+} RCH_2OH$ 。
    - $R-MgX + \text{O} \longrightarrow RCH_2CH_2OMgX \xrightarrow{H_2O, H^+} RCH_2CH_2OH$ 。
    - $R-MgX + R'CHO \longrightarrow R(R')CHOMgX \xrightarrow{H_2O, H^+} R(R')CHOH$ 。
    - $R-MgX + R'COR'' \longrightarrow R(R')(R'')OMgX \xrightarrow{H_2O, H^+} R(R')(R'')OH$ 。
    - $R-MgX + R'COOR'' \xrightarrow{R-MgX} R'OR \xrightarrow{H_2O} R_2(R')COH$ 。
    - $R-MgX + R'COCl \xrightarrow{R-MgX} R'COR \xrightarrow{H_2O} R_2(R')COH$ 。
    - $R-MgX + R'CN \longrightarrow R(R')C=NMgX \xrightarrow{H^+, H_2O} RCOR'$ 。




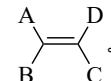
## 4.5.2 其它金属有机化合物

- 有机锂试剂： $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{Br} + 2\text{Li} \xrightarrow[\text{-10}^\circ\text{C}]{\text{无水乙醚}} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Li} + \text{LiBr}.$ 
  - $(\text{CH}_3)_3\text{CCl} + 2\text{Li} \xrightarrow{\text{无水乙醚}} (\text{CH}_3)_3\text{CLi} + \text{LiCl}.$
  - $\text{C}_6\text{H}_5\text{I} + \text{C}_4\text{H}_9\text{Li} \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{Li} + \text{C}_4\text{H}_9\text{I}.$
  - 烃基锂比格氏试剂更活泼一些。除了可以发生格氏试剂能发生的反应，它的特点是：
    - 与羧酸盐反应： $\text{RCOOH} + \text{CH}_3\text{Li} \xrightarrow{\text{乙醚}} \text{RCOOLi} \xrightarrow{\text{CH}_3\text{Li}} \text{RCOCH}_3.$
    - 与空间大的酮反应： $(\text{CH}_3)_3\text{COC}(\text{CH}_3)_3 + (\text{CH}_3)_3\text{CLi} \longrightarrow [(\text{CH}_3)_3\text{C}]_3\text{COH}.$
- 二烷基铜锂： $2\text{RLi} + \text{CuX} \xrightarrow[0^\circ\text{C}]{\text{乙醚}} \text{R}_2\text{CuLi} + \text{LiX}.$  二烷基铜锂的活泼性比格氏试剂稍差，只与酰氯、醛迅速反应。与酮反应很慢，与酯、酰胺、腈几乎不反应。

# 第 5 章 烯烃、共轭烯烃和炔烃

## 5.1 烯烃

### 5.1.1 烯烃的结构特征

- 双键碳是  $\text{sp}^2$  杂化。  $\pi$  键是由 p 轨道侧面重叠形成。由于室温下双键不能自由旋转，所以有 Z, E 异构体。
- 异构体方向：设基团顺序  $\text{A} > \text{B}$ ,  $\text{C} > \text{D}$ 。顺式 (Z) :  , 反式 (E) : .

### 5.1.2 烯烃的命名

- 以含双键的最长碳链为主链。
- 从主链靠近双键的一端开始，依次给主链碳原子编号，使  $\text{C}=\text{C}$  双键的碳原子有较小的编号。先写手性后写顺反。

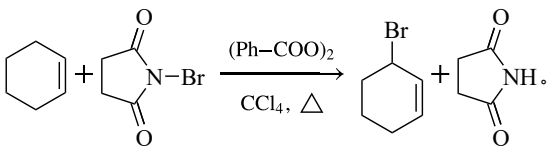
### 5.1.3 烯烃的物理性质

- 沸点：分子量增加，沸点升高。反式烯烃沸点比顺式的沸点低。
- 溶解度：不溶于水，溶于苯、乙醚、石油醚等。

### 5.1.4 烯烃的化学性质

- 马氏规则：H 原子加在含 H 较多的 C 上，X 原子加在含 H 较少的 C 上。这个规则称马尔尼柯夫规则。
- 烯烃的催化氢化反应： $\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{H}_2 \xrightarrow{\text{催化剂}} \text{CH}_3\text{CH}_3.$  反应条件：加温加压。产率：几乎定量。常用催化剂：Ni、Pd、Pt。
  - 反应机理：异相催化，反应在催化剂固体表面进行。从立体化学上看，加氢是顺式加成。
  - 氢化热可以用来判断烯烃的稳定性，氢化热越低越稳定。双键碳上烷基取代基越多越稳定；反式比顺式稳定。
- 烯烃的亲电加成：
  - 加成反应：两个或多个分子相互作用，生成一个加成产物的反应称为加成反应。分类：
    - 根据化学键变化的特征分类：自由基加成（均裂）、离子型加成（异裂）、环加成（协同）。
    - 根据反应机理分类：亲电加成、亲核加成。

- 烯烃与卤素的加成：双键是负电子体系，易与亲电试剂反应。
  - 反应机理：双键与带正电荷的 Br 反应生成环状溴鎓离子，随后 Br<sup>-</sup> 从另一侧进攻得到产物。反应分两步进行，决速步是亲电的第一步。反应具有立体专一性，加成的两个 Br 反式共平面。
- 烯烃与氢卤酸的加成：
  - 反应机理：烯烃与 H<sup>+</sup> 形成碳正离子中间体，随后 X 与碳正离子结合生成产物。
  - 区域选择性：绝大多数情况下符合马氏规则。马氏规则的实质：优先生成更稳定的碳正离子。
  - 反应活性：能生成更稳定 C<sup>+</sup> 的烯烃反应活性高，HI > HBr > HCl。
  - 反应过程中有碳正离子的重排。
- 烯烃与水、硫酸、有机酸、醇、酚的反应：
  - 反应条件：要用强酸作为催化剂。
  - 反应机理：与烯烃加成氢卤酸一致。符合马氏规则。
  - 应用：加水制醇，加醇、酚制醚，加酸制酯。
- 乙 酸 汞 法 制 醇：重排少。 $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{CH}_3)_3 \xrightarrow[\text{H}_2\text{O, 环氧丁烷}]{\text{Hg}(\text{OAc})_2} \text{CH}_2(\text{HgOAc})-\text{CH}(\text{OH})-\text{C}(\text{CH}_3)_3 \longrightarrow [\text{NaBH}_4][\text{OH}^-] \text{CH}_3-\text{CH}(\text{OH})-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 。
  - 反应机理：<sup>+</sup>Hg(OAc) 与双键形成环，随后 H<sub>2</sub>O 进攻环，最后脱去 HgOAc。
- 烯烃与次卤酸：
  - 反应机理：与烯烃加成卤素一致。符合马氏规则，反式加成。
- 烯烃的自由基加成：
  - HBr 在过氧化物作用下或光照下与烯烃发生反马氏的加成反应称为过氧化效应（卡拉施效应）。
  - 反应机理：HBr 在过氧化物或光照作用下生成 Br· 自由基，自由基与双键反应生成碳自由基。该过程 2°C 自由基更稳定，故反应产物为反马氏产物。
  - HCl、HI 不能发生类似的反应。
- 烯烃的氧化：
  - 烯烃的环氧化反应：烯烃与过氧酸反应得到环氧化物，反应是顺式加成，产物保持原烯烃的构型。
    - 反应机理：过氧化物的 O 带负电，C 带正电，先与双键形成环，随后过氧化物脱去生成氧化物，得到产物。
    - 立体化学问题：反应物对称时只有一个产物，反应物不对称时产物是旋光异构体。
  - 烯烃被 KMnO<sub>4</sub> 氧化：
    - 冷，稀，中性或碱性生成顺式的邻二醇和棕褐色的 MnO<sub>2</sub>，可用于鉴定烯烃；反应机理：MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> 与双键形成环。
    - 热，浓，中性或碱性生成酮或酸，可用于推测烯烃结构。
    - 酸性产物复杂。
  - 烯烃被 OsO<sub>4</sub> 氧化：效率高但成本高，毒性大。改进方式为以 OsO<sub>4</sub> 为催化剂，结合其他氧化剂。
  - 烯烃的臭氧化-分解反应：
    - 反应机理：O<sub>3</sub> 与双键形成环，随后在水的作用下生成醛、酮、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>，而 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 将醛氧化为酸；或环化合物在 H<sub>2</sub>O，Zn，HOAc 作用下生成 Zn(OH)<sub>2</sub>，醛不被氧化。
    - 应用：测定烯烃的结构；由烯烃制备醛、酮。
  - 烯烃的硼氢化反应：

- 甲硼烷  $\text{BH}_3$ ，乙硼烷  $\text{B}_2\text{H}_6$ ，其中 H 均为负氢，是亲电试剂。
- 硼氢化氧化反应： $\text{CH}_2=\text{CHCH}_3 + \text{B}_2\text{H}_6 \xrightarrow{\text{THF}} (\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{B} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}_2, \text{HO}^-, \text{H}_2\text{O}} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ，是反马氏规则产物，可用来合成伯醇。
- 硼氢化还原反应： $\text{CH}_2=\text{CHCH}_3 + \text{B}_2\text{H}_6 \xrightarrow{\text{THF}} (\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{B} \xrightarrow{\text{RCOOH}} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$ 。
- 反应机理：因超共轭效应，端基烯烃电子密度高带负电，且此处空阻小。端基碳与 B 吸引，负氢与正碳相互吸引，形成四中心环状过渡态  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{BH}_2$ ，持续反应生成三烷基代硼烷。随后过氧化氢将 B 取代并氧化为 OH。
- 特点：顺式加成；反马氏规则；无重排产物。
- 应用：末端烯烃来制取伯醇；制备反马氏规则的醇。
- 烯烃的  $\alpha$ - 卤化：
  - 卤素高温法或卤素光照法： $\text{CH}_2=\text{CHCH}_3 + \text{Br}_2 \xrightarrow{\text{气相, } h\nu \text{ 或 } 500^\circ\text{C}} \text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Br}$ 。由于共轭效应， $\alpha$  位生成自由基更稳定。
  - NBS 法（烯丙位的溴化）：
- 烯烃的聚合反应：含有双键或叁键的化合物以及含有双官能团或多官能团的化合物在合适的条件下（催化剂、引发剂、温度等）发生加成或缩合等反应，使两个分子、叁个分子或多个分子结合成一个分子的反应。

## 5.1.5 烯烃的制备

- 醇失水：酸性条件下进行，常用  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{KHSO}_4$ 、 $\text{H}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 。
- 反应机理：醇失水成烯是经过 E1 反应进行的，反应可逆。
- 区域选择性：当反应可能生成不同的烯烃异构体时，总是倾向于生成取代基较多的烯烃。符合扎依采夫规则。
- 立体选择性：醇失水生成的烯烃有顺反异构体时，主要生成反型（E 型）产物。
- 当可以发生重排时，常以稳定的重排产物为主要产物。
- 卤代烃脱 HX。
- 邻二卤代烃脱  $\text{X}_2$ ： $-\text{CHBr}-\text{CHBr}- \xrightarrow{\text{Zn}} >\text{C}=\text{C}< + \text{ZnBr}_2$ 。
- 其它方法：炔烃加氢还原，酯高温消除，季铵碱消除。
- 工业方法： $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。

## 5.2 共轭烯烃

### 5.2.1 双烯烃的分类、命名和结构

- 分类：
  - 聚集二烯烃（累积二烯烃）：两双键共用一个碳原子。
  - 共轭二烯烃：单双键交替排列。
  - 隔离二烯烃（孤立二烯烃）：两个双键中间有饱和碳。
- 命名：原则与烯烃类似。选择主链时要包括两个双键，称“某二烯”。
- 围绕共轭双键间单键旋转，可产生两种平面型构象异构体。

- 共轭二烯烃的结构：单双键键长趋于平均化； $C_{1-4}$  是  $sp^2$  杂化，各有一个 p 轨道侧面重叠，即  $C_2$  与  $C_3$  之间有一定程度重叠。
- 两个  $\pi$  键不是孤立的，而是结合成一个整体，称为  $\pi - \pi$  共轭体系。共轭体系使能量降低。

### 5.2.2 共轭双烯的亲电加成反应

- 共振论：用若干个经典结构式的共振来表达共轭分子的结构。真实分子是所有的极限结构杂化产生的，称为极限结构的杂化体。
- 共振式中能量越低的对杂化体贡献越大，共振式中具有相同稳定性的式子，对杂化体贡献大。
- 共轭双烯的亲电加成反应：1, 2-加成；1, 4-加成。
- 反应机理：
  - $H^+$  加到  $C_1$  或  $C_4$ ，此时存在  $p - \pi$  共轭和  $\sigma - p$  超共轭，而  $C_2$  或  $C_3$  仅有超共轭。
  - 由于共轭作用，使正电荷分散在整个共轭体系上。这种分布不是均匀分布，而是间隔分布在  $C_2$  与  $C_4$  上。1, 4-加成产物中烯烃的取代基多，稳定性好，热力学产物，高温有利。

### 5.2.3 狄尔斯-阿尔德反应

- 狄尔斯-阿尔德反应：共轭双烯与含有烯键或炔键的化合物相互作用，生成六元环状化合物的反应。
- 反应特点：
  - 一步完成的协同反应，没有活泼中间体的产生。
  - 双烯体的两个双键必须取 S-顺式构象。
  - 反应是立体专一的顺式加成反应，参与反应的亲双烯体顺反关系不变。
  - 带有给电子基的双烯体和带有吸电子基的烯炔（或炔炔）对反应有利。当双烯体和亲双烯体上均有取代基时，反应具有很强的区域选择性，可产生两种不同的产物。实验证明：邻或对位的产物占优势。
  - 反应是可逆反应，提高温度利于逆向分解反应。应用：利用逆反应制备不易保存的双烯体；利用可逆性提纯双烯化合物，鉴别双烯化合物。

## 5.3 炔烃

### 5.3.1 炔烃的命名

- 普通命名：将炔看成是乙炔的衍生物，三键旁的基团都做取代基。
- 系统命名：取叁键的最长碳链为主链，使炔键有最小的编号。若分子中同时含有双键和叁键，可用烯炔作词尾，给双键和叁键以尽可能小的编号，如果位号有选择时，使双键位号比叁键小。

### 5.3.2 炔烃的物理性质

- 简单炔烃的沸点、熔点以及密度比碳原子数相同的烷烃和烯烃高一些。
- 炔烃分子极性比烯烃稍强。
- 炔烃不易溶于水，而易溶于丙酮、石油醚、乙醚、苯和四氯化碳中。

### 5.3.3 炔烃的结构

- 三键碳是  $sp$  杂化。两个  $\pi$  键是由 p 轨道侧面重叠形成，彼此垂直。

### 5.3.4 炔烃的化学性质

- 末端炔烃：

- 酸性:  $\text{R}_3\text{C}-\text{H} \rightleftharpoons \text{R}_3\text{C}^- + \text{H}^+$ 。烷烃 (乙烷) < 烯烃 (乙烯)  $\approx$  氨 < 末端炔烃 (乙炔) < 乙醇 < 水。
- $\text{RC}\equiv\text{CH} + \text{NaNH}_2 \longrightarrow \text{RC}\equiv\text{CNa} + \text{NH}_3$ ,  $+ \text{R}'\text{MgX} \longrightarrow \text{RC}\equiv\text{C}-\text{MgX} + \text{R}'\text{H}$ ,  
 $+ \text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ \longrightarrow \text{RC}\equiv\text{CAg} \downarrow$ ,  $+ \text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+ \longrightarrow \text{RC}\equiv\text{CCu} \downarrow$ , 后两者可用于炔烃的鉴别和纯化。
- $\text{RC}\equiv\text{C}^-$  可作为强亲核试剂:
  - $\text{RC}\equiv\text{C}^- + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br} \longrightarrow \text{RC}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}_3$ , 可接长碳链。
  - $\text{RC}\equiv\text{C}^- + (\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O} \longrightarrow \text{RC}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{O}^- \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{RC}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{OH}$ , 可制备炔醇。
- 加氢还原: 与烯烃类似。
  - 烯烃比炔烃更易氢化, 但三键加成存在共轭双键时倾向于在三键上加成。
- 用碱金属和液氨还原: 反式加成。  $\text{Na} + \text{NH}_3(\text{l}) \xrightarrow{\text{低温}} \text{Na}^+ + \text{e}^-(\text{NH}_3)$ , 其中  $\text{e}^-$  攻击炔烃使其中一个 C 的 p 电子成对, 另一个 C 的孤电子形成反式结构, 重复过程可得到反式加成的产物。
- 亲电加成和自由基加成: 与烯烃类似。
  - 炔烃的亲电加成比烯烃难, 原因是乙烯基正碳离子稳定性小于烷基正碳离子。
  - 与卤素加成: 炔烃的亲电加成易控制在只加 1 mol 卤素, 因为加上一个卤素分子后, 形成的产物由于卤素的电负性强, 使二卤代烯烃再加卤素后形成的正碳离子中间体正电荷会更集中, 更不稳定。
  - 与氢卤酸加成: 反式加成。与 HCl 加成常用汞盐和铜盐做催化剂。反应能控制在一元阶段。
  - 与 HBr 加成: 自由基加成生成反马氏产物。
  - 加水: 符合马氏规则。先生成烯醇, 然后经互变异构生成醛酮。反应由  $\text{Hg}^{2+}$  催化, 酸性。
- 亲核加成:
  - 常用的亲核试剂: ROH、RCOOH、HCN。只有端基炔烃、乙炔可以发生此反应。
- 氧化:  $\text{KMnO}_4$  在冷, 稀, 中性或碱性生成酮, 其余条件生成酸。  $\text{O}_3$  生成酸。

### 5.3.5 炔烃的制备

- 邻二卤代烷和偕二卤代烷制备:
 
$$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3 \xrightarrow{\text{Br}_2} \text{CH}_3\text{CHBr}-\text{CHBrCH}_3 \xrightarrow{\text{KOH, C}_2\text{H}_5\text{OH}} \text{CH}_3\text{CH}=\text{CBr}-\text{CH}_3;$$
 或
 
$$\xrightarrow{\text{KOH, C}_2\text{H}_5\text{OH, } >150^\circ\text{C}} \text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_3, \text{ 或 } \xrightarrow[\text{150-160}^\circ\text{C}]{\text{或NaNH}_2, \text{ 矿物油}} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}.$$
- 用末端炔烃直接制备:
  - $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH} \xrightarrow{\text{空气, CuCl, NH}_3, \text{CH}_3\text{OH}} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}_3,$  或
 
$$\xrightarrow{\text{RMgX}} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CMgX} \xrightarrow{\text{R}'\text{X}} \text{C}_2\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CR}', \text{ 或 NaNH}_2, \text{ 或 RLi}.$$

## 第 6 章 芳香烃

### 6.1 苯的芳香性

- 苯具有一个平面结构, 键长完全平均化。
- 苯具有特殊的稳定性: 从氢化热数据看苯的内能。
- 难以发生加成反应:
  - 其它不饱和键优先发生反应:  $\text{PhCH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2 \xrightarrow{\text{H}_2/\text{催化剂}} \text{PhCH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_3.$
  - 三个双键同时打开  $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6 \xleftarrow{3\text{Cl}_2/h\nu} \text{C}_6\text{H}_6 \xrightarrow[\Delta, \text{加压}]{3\text{H}_2, \text{Pt}} \text{C}_6\text{H}_{12}.$

- 易发生亲电取代反应:  $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{E}^+ \longrightarrow \text{PhE} + \text{H}^+$ 。
- 难以发生氧化反应:
  - 氧化剂的强弱:
    - 温和氧化剂:  $\text{CrO}_3 + \text{Ac}_2\text{O}$ 。
    - 强氧化剂:  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KMnO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{KMnO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ 。
    - 更强氧化剂:  $\text{O}_2 + \text{V}_2\text{O}_5$ 。
  - 苯只有在用  $\text{V}_2\text{O}_5$  催化和高温条件下才能被氧化破坏:  $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{O}_2 \xrightarrow{\text{V}_2\text{O}_5, 400-500^\circ\text{C}} \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$
  - 苯的衍生物用  $\text{KMnO}_4$  等强氧化剂氧化时, 大多数情况是侧链被氧化成羧酸, 苯环被保留。  
 $\text{Ph}-\text{CH}_3 \xrightarrow{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{H}_2\text{SO}_4} \text{Ph}-\text{COOH}$ 。
  - 用  $\text{CrO}_3 + \text{Ac}_2\text{O}$  为氧化剂, 侧链氧化产物为醛。  
 $\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3 \xrightarrow{\text{CrO}_3 + \text{Ac}_2\text{O}} \text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CHO}$

## 6.2 芳香性与休克尔规则

- 芳香性的概念:
  - 具有平面和接近平面的环状结构。
  - 键长接近平均化。
  - 芳香化合物比相应的开链共轭多烯稳定。
  - 化学性质稳定, 易发生亲电取代而不易发生加成。对氧化剂稳定性增加。
- 休克尔规则: 判别单环化合物是否有芳香性的规则。含有  $4n + 2$  个  $\pi$  电子的单环的、平面的、封闭共轭多烯具有芳香性。

## 6.3 苯及其衍生物的命名

- 苯环与脂肪链相连时, 如果脂肪链较长或连有官能团, 以脂肪链为母体, 苯为取代基; 否则以苯为母体。
- 对于单取代的, 若取代基为烃基、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{X}$ , 将其作为取代基命名; 若为其它次序较高的官能团时, 苯要合并官能团作为母体。
- 苯上多个官能团时, 找出最高辈分的官能团与母体合并, 其它作为取代基。

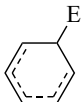
## 6.4 苯及其衍生物的物理性质

- 溶解性: 芳香烃不溶于水, 但溶于有机溶剂。
- 密度: 一般芳香烃均比水轻。
- 沸点: 随相对分子质量升高而升高。
- 熔点: 除与相对分子质量有关外, 还与结构有关, 通常对位异构体由于分子对称, 熔点较高。

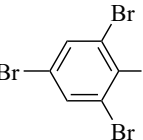
## 6.5 苯及其衍生物的芳香亲电取代反应

### 6.5.1 苯的芳香亲电取代反应

- 苯环亲电取代反应的一般模式:  $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{E}^+ (\text{亲电试剂}) \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_6\text{E}^+ (\pi \text{ 络合物}) \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{E} (\sigma \text{ 络合})$

物)  $\longrightarrow$   + H<sup>+</sup>。加成-消除机制。

- 硝化反应:  $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{浓HNO}_3 + \text{浓H}_2\text{SO}_4 \xrightarrow{50-60^\circ\text{C}, 98\%} \text{Ph-NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 。
  - 反应机理:  $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{HSO}_4^- + \text{H}_2\text{O}^+\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + ^+\text{NO}_2$ , 后者作为亲电试剂。
  - 硝酸具有氧化作用, 氨基、酚羟基需要先保护后硝化。常用乙酸酐, 加酸后脱去。
- 卤化反应:  $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{X}_2 \xrightarrow{\text{FeX}_3} \text{Ph-X}$ 。
  - 反应机理:  $\text{Cl}_2$  做为亲电试剂,  $[\text{ClFeCl}_3]^-$  与  $\sigma$  络合物络合。
  - 常用的卤化试剂: 氟化 ( $\text{XeF}_2$ ,  $\text{XeF}_4$ ,  $\text{XeF}_6$ ) 氯化 ( $\text{Cl}_2 + \text{FeCl}_3$ ,  $\text{HOCl}$ ) 溴化 ( $\text{Br}_2$ ,  $\text{Br}_2 + \text{Fe}$ ,  $\text{HOBr}$ ) 碘化 ( $\text{ICl}$ ,  $\text{I}_2 + \text{HNO}_3$ )。其中碘化过程中  $\text{HNO}_3$  氧化  $\text{HI}$  促进反应进行。

应用: 鉴定苯酚:  $\text{Ph-OH} + 3 \text{Br}_2 \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}}$    $\downarrow + 3 \text{HBr}$ 。

苯环侧链的卤化反应: 自由基机理。加成位置考虑中间体稳定性。

- 磺化反应:  $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{H}_2\text{SO}_4 (10\% \text{SO}_3) \xrightarrow{40^\circ\text{C}} \text{Ph-SO}_3\text{H} + \text{H}_2\text{O}$ , 或  $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{浓}) \xrightarrow{110^\circ\text{C}} \text{Ph-SO}_3\text{H} + \text{H}_2\text{O}$ 。
  - 反应机理:  $\text{SO}_3$  中的 S 作为亲电试剂。
  - 磺化反应的特点: 反应是可逆的; 反应极易发生; 邻位取代——动力学产物, 对位取代——热力学产物; 磺酸是强有机酸, 引入磺酸基可增加溶解度。

应用: 制备酚类化合物:  $\text{C}_6\text{H}_6 \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4} \text{Ph-SO}_3\text{H} \xrightarrow{\text{NaOH}} \text{Ph-SO}_3\text{Na} \xrightarrow[300^\circ\text{C}]{\text{NaOH}} \text{Ph-ONa} \xrightarrow{\text{H}^+} \text{Ph-OH}$ , 制备工业产品 (如合成洗涤剂)。

- 傅-克烷基化反应:  $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{RCl} \xrightarrow{\text{催化剂}} \text{Ph-R} + \text{HCl}$ 。
  - 反应机理:  $\text{RCl} + \text{AlCl}_3 \longrightarrow \longrightarrow \text{R}^+ + \text{AlCl}_4^-$ , 其中  $\text{R}^+$  作为亲电试剂。
  - 催化剂: 路易斯酸、质子酸。如  $\text{AlCl}_3$ 。
  - 芳香化合物: 活性低于卤代苯的芳香化合物不能发生烷基化反应。
  - 烷基化试剂:  $3^\circ\text{RX} > 2^\circ\text{RX} > 1^\circ\text{RX}$ , 卤代苯不反应。
  - 当醇、烯、环氧化合物做烷基化试剂时, 可用质子酸催化 (速率快, 催化量), 也可用路易斯酸作催化剂 (速率快, 大于 1 摩尔)。

反应特点:

- 烷基化反应易发生重排, 不适合制备长的直链烷基苯。
- 反应不易控制在一元取代阶段, 常常得到一元、二元、多元取代产物的混合物。
- 反应是可逆的, 所以经常发生烷基移位、移环。

应用: 总的看来, 烷基化反应因上述特点, 不适用于合成。但在某些条件下, 反应可用。

- $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{CH}_2=\text{CH}_2 \xrightarrow[\text{HCl}]{\text{AlCl}_3} \text{Ph-CH}_2\text{CH}_3$ 。
- $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{CH}_2=\text{CHCH}_3 \xrightarrow{30^\circ\text{C}_2\text{H}_2\text{SO}_4} \text{Ph-CH(CH}_3)_2$ 。

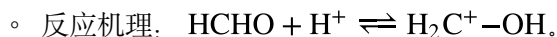
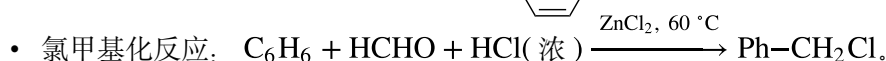
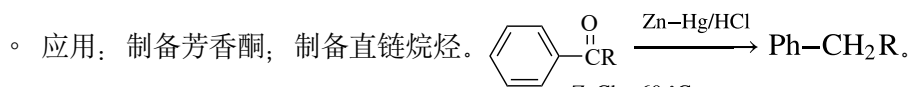
- 傅-克酰基化反应:  $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{RCOCl} \xrightarrow{\text{催化剂}}$    $+ \text{HCl}$ 。

反应特点:

- 酰基是一个钝化的间位定位基, 所以反应能控制在一元取代阶段, 产率很好。



- 反应是不可逆的，不会发生取代基的转移反应。



## 6.5.2 苯环上取代基的定位效应与活化作用

- 取代基的定位效应：已有的基团对后进入基团所进入苯环的位置产生制约作用，这种制约作用称为取代基的定位效应。
- 活化基团：取代基引入后，取代苯的亲电取代反应速度比苯快。所有的活化基团都使苯环的电子密度升高。
- 钝化基团：取代基引入后，取代苯的亲电取代反应速度比苯慢。所有的钝化基团都使苯环的电子密度降低。
- 邻对位取代基：取代基倾向于加在邻位、对位。所有的邻对位定位基都有给电子共轭效应。
  - 最强：  $\text{O}^-$ 。
  - 强：  $\text{NH}_2$ ,  $\text{OH}$ 。
  - 中：  $-\text{NHCOR}$ ,  $-\text{OOCR}$ 。
  - 弱：  $-\text{R}$ ,  $-\text{Ar}$ ,  $-\text{X}$ 。
  - 除  $-\text{X}$  外均是活化基团。
  - 取代基与苯环直接相连的原子上一般只有单键，除碳原子外，这些与苯环直接相连的原子上带有未成对电子。
- 间位取代基：取代基倾向于加在间位。所有的间位定位基具有吸电子共轭效应和吸电子诱导效应。
  - 最强：  $\text{NR}_3^+$ 。
  - 强：  $-\text{CN}$ ,  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{CHO}$ ,  $-\text{COR}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{COOR}$ ,  $-\text{CONH}_2$ ,  $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{CF}_3$ 。
  - 这些取代基与苯环直接相连的原子上一般都有重键或是正电荷，都是钝化基团。
- 定位效应的解释：
  - 过渡态和共振论：分析  $\sigma$  络合物。
  - 苯环上电荷分布：分析诱导效应和共轭效应。
  - 卤代苯的特殊性：卤素的诱导效应是吸电子的，但它的共轭效应是给电子的。
    - 卤素使苯环钝化：卤素的电负性较大，是强吸电子基团。它使苯环上电子云密度降低，因此使苯环钝化。
    - 卤素上有未成键的 p 电子，它可以和苯环上的大  $\pi$  键共轭。
- 多元亲电取代的经验规则：钝化服从活化，弱者服从强者。能力没有太大差别时得到混合物。
- 应用：
  - 芳环上带有间位定位基，进行反应时所得产物较纯净。
  - 芳环上带有间位定位基的化合物，不能进行傅氏烷基化、酰基化反应。
  - 芳环上带有邻对位定位基时，亲核取代反应总是产生混合物。但对位异构体有较大的对称性，使它比较于邻位和间位异构体有较高的熔点，可以从混合物中分离出来。
  - 带有邻对位定位基的苯环进行酰基化反应得到的产物几乎完全是对位异构体。
  - 制备纯净的邻位产物常常要采用特殊的方法，如磺酸基占位法。

## 6.6 卤代苯的亲核取代反应

- 带有吸电子取代基卤代苯的取代反应：当卤代苯的邻、对位有吸电子取代基时，可以使卤素活化。
  - 反应机理：双分子亲核取代反应，与  $S_N2$  和  $S_N1$  都不同。反应过程生成碳负离子中间体。
  - $$\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2 \xrightarrow{15\% \text{ NaOH}, 160^\circ\text{C}} \xrightarrow{\text{H}^+} \text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2$$
- 卤代苯及带有给电子取代基卤代苯的取代反应：给电子使共轭体系电子密度增加，需要更强的条件才能发生。
  - 反应机理：亲核取代使卤素消去，生成苯炔结构。随后亲核取代试剂从两个方向加成。

## 6.7 多环芳烃

- 多苯代脂烃：链烃分子中的氢被两个或多个苯基取代的化合物，命名时一般把苯基作为取代基。
  - 多苯代脂烃的苯环被取代烃基活化，比苯更易发生取代反应。
  - 与苯环相连的亚甲基和次甲基受苯环的影响，也具有良好的反应性能。
    - $\text{Ph}_3\text{CH} + \text{Na}^+\text{NH}_2^- \rightleftharpoons \text{Ph}_3\text{C}^-\text{Na}^+ + \text{NH}_3$ 。
- 联苯：两个或多个苯环以单键直接相连的化合物称为联苯类化合物。与单个苯环性质类似。
- 稠环化合物：两个或多个苯环共用两个邻位碳原子的化合物称为稠环芳烃。
  - 萘：萘是平面分子，其中碳原子都是  $sp^2$  杂化，键长不均等，但与普通的单双键又不同。环有张力，芳香性比苯弱。
  - 萘的亲电取代反应：
    - 硝化和溴化： $\alpha$  位比  $\beta$  位更易发生亲电取代反应。
    - 磺化和酰基化：基团较大， $\alpha$  位与相邻的 H 产生空阻。低温下在  $\alpha$  位反应，动力学控制；高温下在  $\beta$  位反应，热力学控制。
    - 萘环取代基的定位效应：动力学考虑：活化基团使反应在同环发生；钝化基团使反应在异环发生； $\alpha$  位优于  $\beta$  位。热力学考虑：磺化、酰基化时基团较大，6、7 位空阻小。
  - 萘的氧化：强烈氧化剂得酸酐，温和氧化剂得醌。电子云密度高的环易被氧化。
  - 萘的还原： $\text{H}_2$ , Pt 高温高压下获得顺式， $\text{H}_2$ , Ni 高温高压下获得反式。

